РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19)(11) 2 694 748⁽¹³⁾ C2

(51) M_ПK CO8L 97/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) CIIK C08L 97/00 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2016150203, 19.12.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента: 19.12.2016

Дата регистрации: 16.07.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.12.2016

(43) Дата публикации заявки: 20.06.2018 Бюл. № 17

(45) Опубликовано: 16.07.2019 Бюл. № 20

Адрес для переписки:

656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, ФГБОУ ВО "Алтайский государственный университет", отдел охраны интеллектуальной собственности (72) Автор(ы):

Катраков Игорь Борисович (RU), Маркин Вадим Иванович (RU)

университет" (RU)

(73) Патентообладатель(и): федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Алтайский государственный

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2152966 C1, 20.07.2000. RU 2087444 C1, 20.08.1997. SU 1713914 A1, 23.02.1992. US 20160032104 A1, 04.02.2016.

ത

ထ

C

(57) Реферат:

синтетических связующих

Изобретение относится к производству плитных материалов типа древесноволокнистых высокой плотности из растительного сырья с использования синтетических связующих. Способ получения плитных материалов включает введение в пресс-массу в виде частиц растительного сырья от 5 до 10 мас.% связующего, выбранного из малеиновой кислоты, или фталевого ангидрида, или малеинового ангидрида, или этиленгликоля, или бутандиола-1,4, а также их комбинации в эквимолярном соотношении. 1 з.п. ф-лы, 28 пр., 2 табл.

2

 ∞ 9

(54) Способ получения плитных материалов на основе растительного сырья и бифункциональных

⁽¹⁹⁾ RU ⁽¹¹⁾

2 694 748⁽¹³⁾ **C2**

(51) Int. Cl. *C08L 97/00* (2006.01)

FEDERAL SERVICE FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

CO8L 97/00 (2019.05)

(21)(22) Application: 2016150203, 19.12.2016

(24) Effective date for property rights:

19.12.2016

Registration date: 16.07.2019

Priority:

(22) Date of filing: 19.12.2016

(43) Application published: 20.06.2018 Bull. № 17

(45) Date of publication: 16.07.2019 Bull. № 20

Mail address:

656049, g. Barnaul, pr. Lenina, 61, FGBOU VO "Altajskij gosudarstvennyj universitet", otdel okhrany intellektualnoj sobstvennosti

(72) Inventor(s):

Katrakov Igor Borisovich (RU), Markin Vadim Ivanovich (RU)

(73) Proprietor(s):

federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya "Altajskij gosudarstvennyj universitet" (RU)

C C

9

(54) METHOD FOR PRODUCTION OF PLATE MATERIALS BASED ON VEGETABLE RAW MATERIALS AND BIFUNCTIONAL SYNTHETIC BINDERS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of plate materials production involves introduction of 5–10 wt. % binder selected from maleic acid, or phthalic anhydride, or maleic anhydride, or ethylene glycol or butanediol-1,4 into press mass in the form of vegetal raw material particles,

as well as their combination in equimolar ratio.

EFFECT: invention relates to production of plate materials of high-density wood-fibre type from vegetal raw materials using synthetic binders. N

1 cl, 28 ex, 2 tbl

as their combination in equ

Изобретение относится к производству плитных материалов типа древесноволокнистых высокой плотности (ДВП-ВП) из растительного сырья с использования синтетических связующих. Изобретение может быть использовано для изготовления погонажных изделий конструкционного и другого назначения в мебельной и строительной промышленности.

Плитные материалы типа ДВП-ВП из растительного сырья традиционно изготавливают с использованием синтетических термореактивных смол - феноло-, карбамидо- и меламино-формальдегидных и др., имеющих ряд недостатков. Процесс их изготовления и эксплуатации является токсичным, а также ограничен сроком применения. При эмиссии формальдегид оказывает раздражающее действие на кожу и нервную систему человека.

Для снижения эмиссии формальдегида на сегодняшний день применяют новые рецептуры смол - двухкомпонентные (для разных слоев древесного ковра), замену формальдегида на глиоксаль, замену фенола на карданол (фенольный продукт растительного происхождения), модификацию феноло-формальдегидных смол лигнинами, модификацию отвердителя и его замену [Леонович А.А. Физико-химические основы образования древесных плит / Леонович А.А.. СПб.: Химиздат, 2003. 192 с.; Катраков И.Б. Древесные композиционные материалы без синтетических связующих: монография / И.Б. Катраков - Барнаул: Изд-во Ал тун-та, 2012. -164 с.; Варфоломеев А.А. Фенолоформальдегидные смолы, модифицированные лигнинами / Варфоломеев А.А., Синегибская А.Д., Гоготов А.Ф., Гизетдинова Н.А. Братск: Изд-во БрГУ, 2012. 272 с.]. Каждый из разработанных способов имеет свои достоинства и недостатки. Главным недостатком способов производства плитных материалов с использованием формальдегидосодержащих связующих является эмиссия в атмосферу формальдегида при эксплуатации плитных изделий, который оказывает вредное токсичное воздействие на человека. Для замены линейки формальдегидосодержащих связующих необходимо использовать соединения, способные образовывать трехмерную сетчатую структуру с основными компонентами растительного сырья - целлюлозой, лигнином и гемицеллюлозами, с образованием изделия с высокими эксплуатационными характеристиками.

Известна пресс-композиции для изготовления древесно-стружечных плит и способ получения древесно-стружечных плит на основе пресс-композиции [RU 2152966 C1, 20.07.2000], в которой в качестве исходного сырья для получения древесно-стружечных плит используется различные виды растительного сырья (древесина, однолетние растения, растительные отходы), которые подвергают воздействию гидролизующего реагента и обрабатывают их перегретым паром при 170-180°С. Пропаренные древесные отходы при декомпрессии превращаются в разволокненную древесную массу, которая для последующей переработки подсушивается до влажности не более 5%. Древесноволокнистую массу без добавки связующих веществ формуют и проводят холодную подпрессовку. Горячее прессование осуществляют при 120-160°С и давлении 1,5 МПа.

Известен способ получения композиции для изготовления строительных материалов [Патент RU 2087444]. Сущность данного способа заключается в следующем: торф исходной влажности смешивают с малеиновым и/или фталевым ангидридом с общим содержанием 2-8 мас. %, загружают в форму и прессуют при 300 кг/см 2 (\approx 29,4 МПа) и температуре 160°С. При этом получают брикеты (5×5×5)·10 $^{-2}$ м с прочностью на сжатие 14,0-42,0 МПа и водопоглощением 10,0-16,0 мас. %. Данные брикеты могут быть использованы в качестве утеплителей или отделочных материалов.

Наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому

изобретению является способ получения композиционных материалов из лигноцеллюлозного материала [Патент RU 2031915] (прототип). Сущность данного способа заключается в следующем: пресс-масса содержит карбамидоформальдегидную смолу 5-13 мас. %; алюмоборфосфатное связующее 3-9 мас. %; карбамид 0,5-2,5 мас.

%; вода 9-17 мас. %; в качестве наполнителя используется различное растительное сырье. Карбамид растворяют в воде, затем вводят алюмоборфосфатный концентрат до однородной массы; наполнитель вначале обрабатывают алюмоборфосфатным концентратом модифицированным карбамидом, затем карбамидоформальдегидной смолой. Массу формируют в ковры, подпрессовывают и прессуют при 180°С, давлении
3,0 мПа и выдержке 0,36-0,46 мин/мм. При этом получают плитные материалы с пределом прочности при статическом изгибе 24,7-26,3 мПа. При этом содержание формальдегида составляет 6,0-7,8 мг/100 г плиты.

Недостатком описанного способа является то, что при достижении необходимых физико-механических свойств изделий, получаемых данным способом, в качестве наполнителя используется карбамидоформальдегидная смола, что приводит к высокому содержанию формальдегида в готовом изделии.

В предлагаемом изобретении указанные недостатки устраняются вследствие применения бифункциональных нелетучих синтетических связующих, не содержащих формальдегид.

Сущность предлагаемого нами изобретения заключается, в том, что растительное сырье (древесные опилки, солома злаковых и др.), содержащее целлюлозу, гемицеллюлозы и лигнин, наносят раствор бифункциональных синтетических связующих. При определенных условиях формования из этих веществ в точках контакта древесных пресс-масс с бифункциональными синтетическими связующими кроме воссоздающихся
лигноуглеводных связей, аналогичных по типу и свойствам природным связям в исходной древесине, появляются новые углерод-углеродные и кислород-углеродные связи, вследствие этого могут быть получены полимерные вещества с высокими физикомеханическими характеристиками.

Осуществление изобретения достигается тем, что на растительное сырье (опилки древесины с влажностью 6-8%, фракцией 0,6-1,2 мм) наносят ацетоновый раствор связующего количеством 5-10%, который включает в качестве растворенного вещества один из следующих компонентов: этиленгликоль; бутандиол-1,4; фталевая кислота; малеиновая кислота; фталевый ангидрид; малеиновый ангидрид или бинарные смеси: фталевый ангидрид и этиленгликоль; фталевая кислота и этиленгликоль; фталевый ангидрид и бутандиол-1,4; фталевая кислота и бутандиол-1,4; малеиновый ангидрид и этиленгликоль; малеиновый ангидрид и бутандиол-1,4. Прессование при удельном давлении 5 МПа и температуре прессования 140-145°C позволяет изготавливать плитные материалы с хорошими прочностными и гидрофобными свойствами.

Примеры получения предлагаемой пресс-массы

Пример 1

40

Готовят ацетоновый раствор фталевого ангидрида из расчета 5 г ангидрида на 100 г пресс-массы и равномерно наносят на воздушно-сухие древесные опилки. Полученную пресс-массу высушивают в токе воздуха и загружают в пресс-форму для горячего формования.

Плитные материалы изготавливались методом горячего прессования под давлением. После формования ковра проводилась теплая подпрессовка при 1 МПа, а затем осуществлялось горячее прессование при температуре 140-145°С и удельном давлении

5 МПа в течение 1 мин/мм готовой плиты. После этого полученное изделие охлаждали до $50\text{-}60^{\circ}\text{C}$ без снятия давления. Общая продолжительность прессования составляет 40-50 мин.

Плитный материал, отпрессованный из пресс-массы, полученной по данному примеру, имеет следующие физико-механические характеристики:

плотность, $\kappa \Gamma / M^3$	980
прочность при изгибе, МПа	11,0
разбухание по толщине за 24 ч, %	100
водопоглощение за 24 ч, %	115

В таблице 1 приведены примеры изготовления плитных материалов с использованием различных связующих при различной концентрации и их физико-механические показатели.

С целью улучшения физико-механических характеристик плитных материалов было использовано в качестве связующего различные комбинации карбоновых кислот и ангидридов с гликолями. При использовании их смесей в результате реакции поликонденсации образуются полимеры, которые улучшают прочностные и гидрофобные характеристики плитных материалов. В таблице 2 приведены примеры изготовления плитных материалов с использованием комбинаций различных связующих при различной концентрации и их физико-механические показатели.

Таблица 1 – Физико-механических характеристики древесных композиционных материалов на основе древесины сосны с использованием различных связующих

При-	Срандонно	Концентрация	Прочность на	Плотность,	Водопоглощение	Водоразбухание по
мер	Связующее	связующего, %	изгиб, МПа	кг/м ³	за 24 ч, %	толщине за 24 ч,%
2	Фталевый ангидрид	10	25,1	1190	75	50
3	Фталевая кислота	5	13,2	1140	52	38
4	Фталевая кислота	10	23,0	1230	10	8
5	Малеиновый ангидрид	5	12,5	1030	78	62
6	Малеиновый ангидрид	10	17,8	1270	21	18
7	Малеиновая кислота	5	12,4	1225	23	18
8	Малеиновая кислота	10	13,5	1240	13	16
9	Этиленгликоль	5	12,4	990	96	63
10	Этиленгликоль	10	25,1	1200	42	61
11	Бутандиол-1,4	5	15,2	1190	87	74
12	Бутандиол-1,4	10	23,2	1210	54	59

35

5

10

20

25

30

40

45

Таблица 2 — Физико-механических характеристики древесных композиционных материалов на основе древесины сосны с использованием комбинаций различных связующих

При- мер	Состав связующего	Концентрация связующего, %	Прочность на изгиб, МПа	Плотность, $\kappa\Gamma/M^3$	Водопоглощение за 24 ч, %	Водоразбухание по толщине за 24 ч,%
1	2	3	4	5	6	7
13	Фталевый ангидрид + этиленгликоль	5	21,6	1110	69	91
14	Фталевый ангидрид + этиленгликоль	10	28,4	1210	15	13
15	Фталевая кислота + этиленгликоль	5	28,9	1220	42	37
16	Фталевая кислота + этиленгликоль	10	29,4	1200	85	72
17	Фталевый ангидрид + бутандиол-1,4	5	14,2	1180	22	15
18	Фталевый ангидрид + бутандиол-1,4	10	12,9	1190	50	49
19	Фталевая кислота + бутандиол-1,4	5	13,8	1105	42	43
20	Фталевая кислота + бутандиол-1,4	10	14,0	1120	47	36
21	Малеиновый ангидрид + этиленгликоль	5	27,6	1205	15	14
22	Малеиновый ангидрид + этиленгликоль	10	30,1	1210	13	17

Продолжение таблицы 2

5

10

15

20

25

30

1	2	3	4	5	6	7
23	Малеиновый ангидрид + бутандиол-1,4	5	33,1	1070	65	39
24	Малеиновый ангидрид + бутандиол-1,4	10	46,0	1180	12	12
25	Малеиновая кислота + этиленгликоль	5	24,8	1190	14	12
26	Малеиновая кислота + этиленгликоль	10	22,8	1170	9	16
27	Малеиновая кислота + бутандиол-1,4	5	27,5	1200	9	12
28	Малеиновая кислота + бутандиол-1,4	10	19,7	1170	11	16

(57) Формула изобретения

- 1. Способ получения плитных материалов из пресс-массы в виде частиц растительного сырья, отличающийся тем, что в состав пресс-массы вводят связующее: малеиновая кислота, или фталевый ангидрид, или малеиновый ангидрид, или этиленгликоль, или бутандиол-1,4, а также их комбинации (в эквимолярном соотношении): фталевая кислота и этиленгликоль, или фталевая кислота и бутандиол-1,4, или фталевый ангидрид и этиленгликоль, или фталевый ангидрид и бутандиол-1,4, или малеиновая кислота и этиленгликоль, или малеиновая кислота и бутандиол-1,4, или малеиновый ангидрид и этиленгликоль, или малеиновый ангидрид и бутандиол-1,4 с общим содержанием от 5 до 10% (по массе).
- 2. Способ получения плитных материалов из пресс-массы по п. 1, включающий формование ковра, теплую подпрессовку при 1 МПа, а затем горячее прессование при температуре 140-145°C и удельном давлении 5 МПа в течение 1 мин/мм готовой плиты, после этого полученное изделие охлаждают до 50-60°C без снятия давления, общая продолжительность прессования составляет 40-50 мин.